

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА ^{35}S . II

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление

Л. ГУЦИ

Отдел Радиологии Центрального Научно-исследовательского Института Пищевой
Промышленности

Д. ГАЛ

Центральная Лаборатория Изотопов Университета им. А. Йожефа, г. Сегед
(Поступило в редакцию 14-ого декабря, 1965 г.)

1. Изучено каталитическое действие Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты в растворе молекулярным кислородом.

2. К изучению образовавшегося сульфида во время реакции промежуточного продукта применили кинетический изотопный метод, и установили, что каталитическое действие относится в первую очередь к иницированию, нельзя однако пренебрегать каталитическим действием ионов Fe^{3+} на дальнейшее окисление сульфида.

3. Результаты сопоставлены с результатами предыдущих работ. По видимому расход кислорода брутто — реакцией связан в первую очередь с сульфидом, а не с меркаптоуксусной кислотой.

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление тиолкарбоновых кислот, в частности меркаптоуксусной кислоты, давно известно, однако механизм действия до сих пор еще не выяснен (1—6).

В виду того, что ионы Fe^{3+} с меркаптоуксусной кислотой образуют в щелочной среде комплекс бордового цвета, вероятно что появление этому комплексу катализа при окислении меркаптоуксусной кислоты можно отнести. Это подтверждается тем, что другие комплексы железа (гемин, никотин, пиридин и т. д.) также катализируют реакцию.

По прежнем представлениям механизма действия катализа, ионы Fe^{3+} то есть образующийся комплекс активируют молекулы кислорода, т. е. способствуют дегидрогенизации субстрата кислородом (7).

Последние исследования приписывают решающую роль комплексу железом меркаптоуксусная кислота (8—12). На основе этих представлений образование комплекса меркаптоуксусной кислоты происходит в присутствии ионов Fe^{3+} .

В комплексе Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , и меркаптоуксусная кислота окисляется в дитиодиуксусную кислоту кислорода в образовавшемся комплексе Fe^{2+} -меркаптоуксусная кислота, Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} . Этот процесс происходит пока в растворе присутствует меркаптоуксусная кислота. Дегидрогенизация меркаптоуксусной кислоты идет медленно, а окисление Fe^{2+} происходит мгновенно.

Хотя по прежним исследованиям действие железа в первую очередь проявляется при иницировании нет ни каких доказательств в пользу того, что это является единственным катализированным актом в процессе окисления.

Ввиду того, что сульфид является одним из важных промежуточных продуктов окисления, мы изучили каталитическое действие железа на образование и на дальнейшее окисление сульфида, при помощи кинетического метода применения меченых атомов.

Экспериментальная методика

Прибор для измерения абсорбции кислорода, а также приготовление и очистка веществ использованных в опытах, уже сообщили раньше. (13). Для каталитических измерений применяли FeSO_4 производства Мерк-а. Основной раствор приготавливали всегда свежий и содержание железа в нем определяли методом комплексометрии.

Экспериментальные результаты

Сняли кинетическую кривую окисления меркаптоуксусной кислоты молекулярным кислородом (рис. 1.) при разных концентрациях ионов

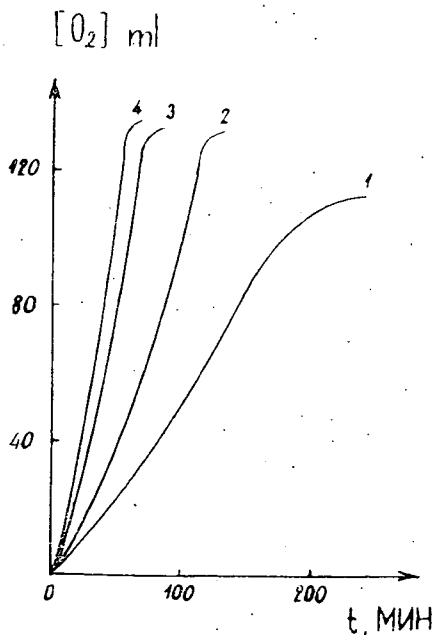


Рис. 1. Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты при $T = 50^\circ\text{C}$, и $\text{pH} = 8$, меркаптоуксусной кислоты $= 0,1862$ ммол/л

На рисунке кривая I показывает ход абсорбции кислорода во времени в не катализированном случае (в присутствии комплексона IV. в концентрации 0,001 ммол/л.) Как видно уже не большое количество железа значительно ускоряет окисление.

Добавления в начале реакции раствор содержащий Fe^{3+} ионов к раствору меркаптоуксусной кислоты, мгновенно образуется комплекс бордовой окраски, а в конце реакции, несколько минут до прекращения расхода кислорода, раствор обесцвечивается. В конце реакции в растворе меркаптоуксусную кислоту не обнаружили, значит обесцвечивание можно отнести полному окислению. После нескольких часового стояния из раствора осаждается $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

На рисунке 2 показана зависимость значений максимумов скорости от концентрации железа. Эта зависимость за исключением начального участка является линейной.

При расчете фактора разветвления ϕ (таблица 1) видно, что этот фактор в зависимости от концентрации в меньшей степени меняется чем в случае сульфида.

Производились также эксперименты в присутствии Fe^{3+} и Na_2S так как для опытов с мечеными атомами необходимо было знать совместное

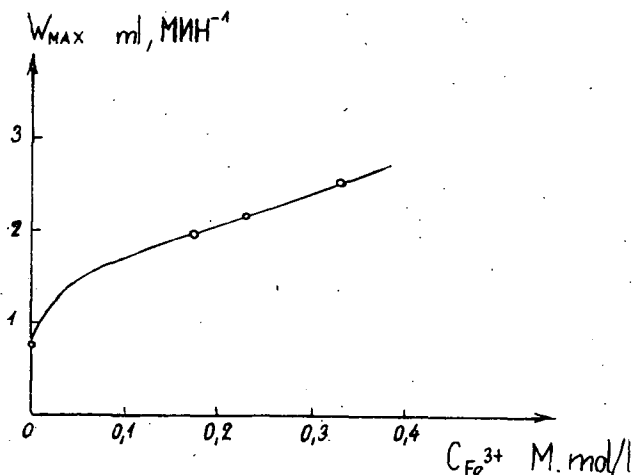


Рис. 2. Зависимость максимумов скорости окисления, катализированного ионами Fe^{3+} , от концентрации железа

каталитическое действие этих веществ на взаимодействие кислорода с меркаптоуксусной кислотой. Результаты кинетических измерений показаны на рис. 3.

Таблица I

Fe^{3+} ммол/л	ϕ сек $^{-1}$
0,00	$1,83 \cdot 10^{-4}$
0,17	$3,08 \cdot 10^{-4}$
0,23	$3,30 \cdot 10^{-4}$
0,33	$3,64 \cdot 10^{-4}$

В таблице II сопоставлены значения ϕ окислительных реакций, происходящих при разных условиях.

Как уже из выше сказанного видно ионы Fe^{3+} в большой мере катализируют брутто-реакцию валовую. Однако не выяснилось, что к которой элементарной реакции относится этот катализ в окислении меркаптоуксусной кислоты. Для выяснения этого вопроса применялся кинетический изотопный метод (14). В начале реакции в смесь, содержащий 0,33 ммол/л Fe^{3+} добавили

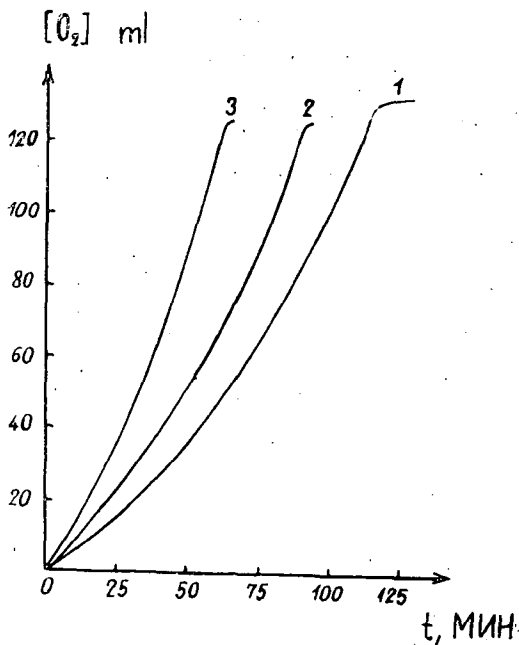


Рис. 3. Совместное действие Na_2S и Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты. $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$ концентрация меркаптоуксусной кислоты $=0,1862$ м/л

Таблица II

Реакция	ϕ сек $^{-1}$
$T = 50^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$, меркаптоуксусная кислота = 0,1867 ммол/л	
+ [комплексон IV. = 0,001 ммол/л + $[\text{Na}_2\text{S}]$ = 0,59 ммол/л	$3,38 \cdot 10^{-4}$
+ $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,33 ммол/л	$3,64 \cdot 10^{-4}$
+ $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,33 ммол/л + $[\text{Na}_2\text{S}]$ = 0,59 ммол/л	$5,45 \cdot 10^{-4}$

0,59 ммол/л Na_2^{35}S и по методу сообщенному в предыдущей статье определяли изменения концентрации (с), удельной активности (α) и общей активности (I) сульфида по времени. Результаты показаны на рис. 4. ($T = 50^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$, концентрация меркаптоуксусной кислоты = 0,1867 ммол/л.

Из полученных данных рассчитали скорость образования (w_1) и окисления (w_2) сульфида. Полученные результаты находятся в таблице III.

Дальнейшими исследованиями желали получить сведения относительно прекурсора сульфида.

Для этой цели к реакционной смеси добавили ^{35}S -дитиодиуксусную кислоту и измеряли изменение удельной активности в течение реакции. Как уже раньше сообщили, каталитическое действие не обнаружили. Это не привело

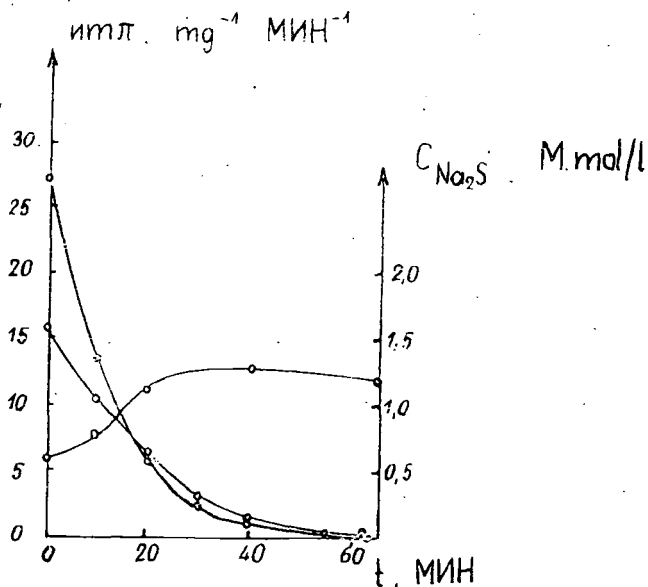


Рис. 4. Кривые концентрации сульфида (1), удельной активности (2) и общей активности (3) в зависимости от времени в присутствии 0,59 ммол/л Na_2^{35}S и 0,37 ммол/л Fe^{3+} .

Таблица III

время мин.	[Na ₂ S] ммол/л	α имн. мг. \cdot мин ⁻¹	w ₁	w ₂	лог I
0	0,59	2700	0,0385	0,025	3,2041
10	0,78	1350	0,0530	0,031	3,0212
20	1,12	580	0,0890	0,062	2,8129
30	1,24	250	0,1140	0,113	2,4913
40	1,25	100	0,1120	0,112	2,0969
50	1,23	50	0,0690	0,074	1,7853
60	1,20	30	0,0630	0,067	1,5911

к цели потому, что между дитиодиуксусной и меркаптоуксусной кислотами происходит мгновенный изотопный обмен. В таких условиях кинетический метод применения меченых атомов не применим.

Обсуждение результатов

Из формально-кинетических расчетов выяснилось, что при катализе с железом значение ϕ не изменяется в такой степени, как в присутствии сульфида. В противоположности прежних предположений изменение ϕ указывает на то, что железо катализирует не только иницирование, а действует также на разветвление цепи. Из других кинетических расчетов следует, что по всей вероятности ни железо, ни сульфид не изменяет механизм окисления, а ускоряет только отдельные элементарные процессы.

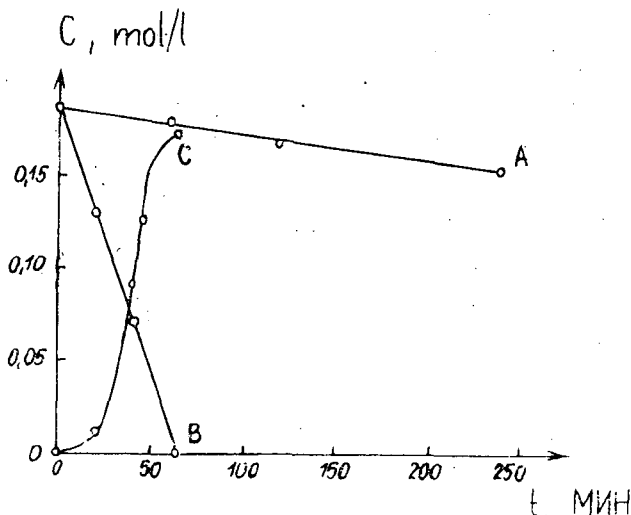


Рис. 5. Изменение концентрации меркаптоуксусной кислоты без катализа (А) при катализе ионов Fe³⁺ (Б) и концентрации дидиуксусной кислоты (В) в зависимости от времени

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты до дитиодиуксусной кислоты, т. е. на инициирование показано на рис. 5. (кривая А: концентрация меркаптоуксусной кислоты без катализа, В: тоже самая при катализе, С: концентрация дитиодиуксусной кислоты).

В каждом случае концентрация меркаптоуксусной кислоты убывает линейно (это гласуется с экспериментальными данными Караша (15)). Из того, что кривая концентрация-время образования дитиодиуксусной кислоты имеет „S”-образную форму, следует, что во время реакции происходит дальнейшее размножение этого вещества.

Количество превращенной дитиодиуксусной кислоты в обоих случаях имеет значение одного порядка (15—20 ммол/л). Количество образующегося

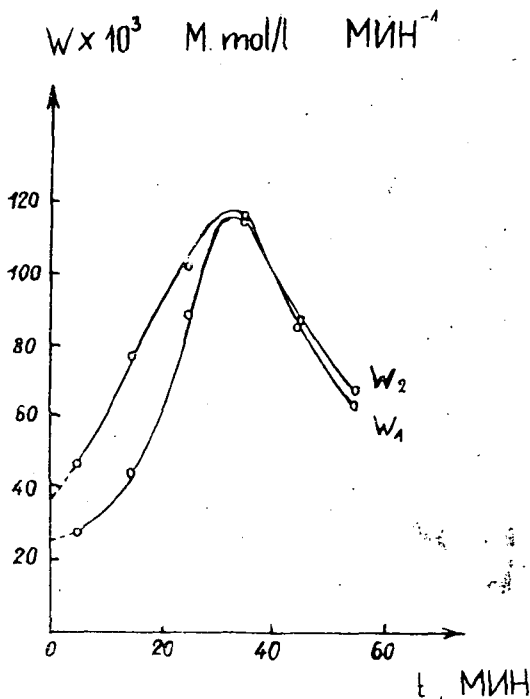


Рис. 6. Скорость образования (w_1) и расходования (w_2) сульфидов в катализированном случае в зависимости от времени

в реакции тоже одинаковое (приблизительно 6 ммол/л). Эти результаты весьма интересны ввиду того, что количество дитиодиуксусной кислоты, образующейся непосредственно из меркаптоуксусной кислоты без катализа ~ 15 ммол/л а при катализе ~ 170 ммол/л.

Эти положения подтверждаются также данными, полученными применением меченых атомов для исследования образования и расходования сульфида. Скорость образования сульфида уже в начале реакции достигает значительной величины, кривая проходит через максимум (рис. 6.). Начальная скорость больше, чем в не катализированном случае.

Интересно, что кривая скорости разложения сульфида не показывает в начале минимум, как это имело часто в отсутствие ионов Fe^{3+} (13).

В конце реакции скорость разложения превышает скорость образования сульфида.

Настоящие заключения становятся более понятными при рассмотрении кривой, зависимости концентрации образующегося и расходующегося сульфида от времени (рисунок 7).

В присутствии ионов Fe^{3+} по сравнению с не катализированными процессом образуется значительно большее количество сульфида (кривые 1 и 3). То же самое относится к дальнейшему окислению сульфида (кривые 2 и 4). Но в последнем случае при катализе кривая концентрации повышается экс-

поненциально (кривая) 2 в то же время без катализа такое повышение начинается лишь после плато прибл. через 50 минут.

Это явление по всей вероятности объясняется тем, что дальнейшее окисление с измеримой скоростью идёт только выше некоторой минимальной концентрации сульфида. Внесенный в начале реакции сульфид относительно быстро окисляется и концентрация падает. В отсутствии катализа, так как не образуется в достаточном количестве, его дальнейшее окисление на время прекращается (плато) и начинается вновь только в тот момент, когда при разложении дисульфида образуется достаточное количество сульфида. Ввиду того, что железо в большой мере катализирует образование дисульфида, при разложении последнего уже в начале реакции образуется достаточное количество сульфида для поддержания концентрации, превышающей минимальной.

Ионы Fe^{3+} катализируют однако не только образование сульфида, а также его дальнейшее окисление. Это хорошо видно при сопоставлении кривых выражающих зависимость концентрации образовавшегося сульфида от времени. Хорошо видно, что разница кривых в параллельных участках при катализе 1,2 ммол/л, а без катализа (после истечения 50 минут) 0,6 ммол/л.

Дальнейшим подтверждением этого явления то, что константы скоростей не одинаковы. Так в присутствии константа скорости разложения равна $1,52 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а в отсутствии Fe^{3+} $0,62 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Обрыв реакции поступает более быстро, как в не-катализированном случае.

Несколько минут до обрыва реакции раствор обесцвечивается, что означает исчезновение меркаптоуксусной кислоты и комплекса железа. Это указывает на то, что прежде всего проявляет каталитическое действие комплекса. Ввиду того, что кинетическая кривая брутто-окислительной реакции имеет автокаталитический характер, скорость расхода кислорода, как уже доказано в первой статье (13) определяется не с процессом инициирования.

Сопоставляя данные настоящих и опубликованных раньше исследований (13) относительно механизма окисления меркаптоуксусной кислоты, можно установить следующее:

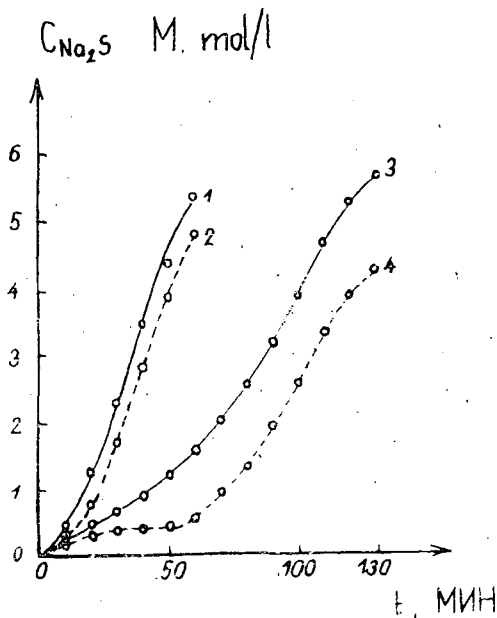


Рис. 7. Изменение количества образовавшегося и окисленного сульфида в присутствии 0,59 ммол/л Na_2S и 0,33 ммол/л (1,2) а также в присутствии 0,59 ммол/л Na_2S (3,4) (Для лучшего сопоставления количество добавленного при начале сульфида вычтено от образовавшегося количества)

Иницированием является дегидрогенизация меркаптоуксусной кислоты до дитиодиуксусной кислоты под действием кислорода.

Эта реакция относительно быстрая и расход кислорода его по сравнению с другими элементарными процессами окисления, не большой. Это положение подтверждается тем, что в каждом случае, кинетическая кривая расхода кислорода имела „S” образную форму, т. е. расход кислорода в первую очередь не с меркаптоуксусной связано, что означает наличие цепной реакции с вырожденным расветвлением.

Иницирование значительно катализируется образующимся в присутствии Fe^{3+} , комплексом. Степень катализа изменяется пропорционально с концентрацией ионов Fe^{3+} , что указывает на присутствие увеличивающегося количества железного комплекса.

Элементарный акт, определяющий расход кислорода по всей вероятности связан с присутствующим, как промежуточный продукт сульфидом. Это предположение подтверждается следующими экспериментальными фактами.

Сульфид начинает образовываться и окисляться уже с начала реакции. Кривая зависимости концентрации от времени образования и дальнейшего окисления подобна кривой расхода кислорода брутто — реакции, имеет „S” образную форму.

Небольшое количество сульфида уже значительно катализирует скорость расхода кислорода.

При концентрации Na_2S в 0,59 ммол/л, максимумы скоростей образования, и разложения сульфида, а также расхода кислорода брутто — реакцией во всех тех случаях совпадают, и находятся около 100 минут (13), что показывает тесную связь между расходом кислорода и дальнейшим окислением сульфида. Скорость окисления меркаптоуксусной кислоты определяется в первую очередь образующимся в реакции сульфидом. Короче говоря главным промежуточным продуктом реакции является сульфид.

Ионы Fe^{3+} на выше указанное свойство сульфида, определяющее расход кислорода, влияют двояко. Первое действие заключается в том, что в следствии катализа иницирования реакции увеличивается скорость образования дитиодиуксусной кислоты, что сопровождается увеличением скорости образования дальнейшего окисления сульфида, поэтому увеличение концентрации сульфида повышает скорость дальнейшего окисления, что влечет за собой увеличение скорости расхода кислорода.

Другое действие проявляется непосредственно в катализе дальнейшего окисления сульфида железом, которое подобным образом изменяет скорость брутто-реакции.

Из продуктов окисления сульфида исследовали только сульфат, и установили, что образуется в небольшом количестве. (Из 4 ммолл окисленного сульфида образовалось всего 0,3 ммолл сульфата.) Неорганически связанная сера находится по всей вероятности, в виде тиосульфата и сульфита. Относящие к этому ссылки имеются и в литературе у других авторов. (16).

Литература

- [1] R. Andreasch: *Berichte* **12**, 1390, (1879).
- [2] P. Claesson: *Berichte* **14**, 409, (1881).
- [3] L. Michaelis: *J. biol. Chem.* **84**, 777, (1929).
- [4] K. K. Cannan, G. W. Richardson: *Biochem J.* **23**, 1242, (1929).
- [5] K. A. C. Elliott: *Biochem. J.* **24**, 310, (1930).
- [6] H. Wieland, C. Franke: *Liebigs Ann. Chem.* **464**, 101, (1928).
- [7] Warburg: *Biochem. Z.* **142**, 68, (1923).
- [8] M. P. Schubert: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4077, (1932).
- [9] E. Lyons: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1916, (1927).
- [10] D. L. Leussing, I. M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2476, (1953).
- [11] D. L. Leussing: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3904, (1953).
- [12] D. L. Leussing, L. Newman: *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 552, (1953).
- [13] L. Guczi, D. Gál: *J. Phys. Chem. USSR* **36**, 1150, (1962).
- [14] M. B. Neiman: *J. Appl. Rad. Isotopes* **3**, 20, (1958).
- [15] M. S. Karasch: *J. biol. Chem.* **113**, 537, (1936).
- [16] Schulek E., Kőrös E.: *M. Kém. Foly.* **56**, 421, (1950).